

## Electrochemical probe for analysis of exhaust gases from IC engine

Publication number: DE4342005

Publication date: 1995-06-14

Inventor: RENZ HANS-JOERG DIPL ING (DE); NEUMANN  
HARALD DIPL ING (DE)

Applicant: BOSCH GMBH ROBERT (DE)

Classification:

- International: G01N27/41; G01N27/407; G01N27/419; G01N27/41;  
G01N27/407; G01N27/417; (IPC1-7): G01N27/416

- European: G01N27/407B

Application number: DE19934342005 19931209

Priority number(s): DE19934342005 19931209

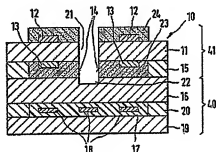
Also published as:

US5507937 (A1)  
JP7209246 (A)

Report a data error here

## Abstract of DE4342005

The probe body (10) contains one or more diffusion holes (21) within the space above the gas chamber (14) reaching at least as far as the adjoining layer (16). The diffusion holes (21) may form a dead-space (22) of depth 20 to 200 micrometers in the adjoining layer (18). A special manufacturing process allows the diffusion hole (21) to the gas chamber (14) in the probe body (10) to be produced, possibly with a laser drill, after the lamination of the ceramic layers.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide



19 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

20 Offenlegungsschrift  
DE 43 42 005 A 1

61 Int. Cl.<sup>8</sup>:  
G 01 N 27/416

21 Aktenzeichen: P 43 42 005.2  
22 Anmeldetag: 9. 12. 93  
23 Offenlegungstag: 14. 8. 95

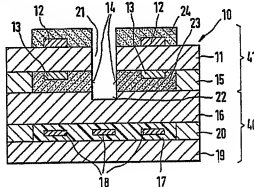
DE 43 42 005 A 1

71 Anmelder:  
Robert Bosch GmbH, 70469 Stuttgart, DE

72 Erfinder:  
Renz, Hans-Joerg, Dipl.-Ing., 70771  
Leinfelden-Echterdingen, DE; Neumann, Harald,  
Dipl.-Ing., 71885 Vaihingen, DE

54 Planare elektrochemische Sonde und Verfahren zu deren Herstellung

57 Es wird eine planare elektrochemische Sonde vorgeschlagen, die aus einem aus mehreren keramischen Folien (11, 15, 16, 19) zusammenlaminierten Sondenkörper (10) besteht und einen im Sondenkörper (10) integrierten Meßgasraum (14) aufweist, welcher über ein Diffusionsloch (21) mit dem Meßgas in Verbindung steht. Das Diffusionsloch (21) reicht in der Tiefe über den Meßgasraum (14) hinaus bis in die angrenzende keramische Folie (18) hinein. Gemäß dem ferner vorgeschlagenen Verfahren zur Herstellung der planaren elektrochemischen Sonde wird nach dem Zusammenlaminierten der keramischen Folien (11, 15, 16, 19) das Diffusionsloch (21) in den Sondenkörper (10) eingebracht. Ein zweckmäßiges Herstellungsverfahren für das Diffusionsloch (21) ist das Laserbohren. Die Tiefe des Diffusionslochs (21) kann über die Laserpulsleistung oder über eine die Tiefe des Diffusionslochs (21) begrenzende reflektierende Schicht festgelegt werden.



DE 43 42 005 A 1

Die Erfindung geht aus von einer planaren elektrochemischen Sonde nach der Gattung des Hauptanspruchs. Eine derartige nach dem polarographischen Meßprinzip arbeitende planare elektrochemische Sonde ist zum Beispiel aus der DE-PS 38 11 713 bekannt, bei der sowohl Anode als auch Kathode dem zu messenden Gasgemisch ausgesetzt sind. Die Kathode steht dabei als innere Pumpelektrode in einem im Sondenkörper integrierten Gasraum über ein Diffusionsloch mit dem Gasgemisch in Verbindung. Bei dem aus der DE-PS 38 11 713 bekannten Verfahren wird das Sensorelement durch Bedrucken von Keramikfolien in Siebrucktechnik, durch Zusammenlaminiere der Keramikfolien und durch anschließendes Sintern der Keramikfolien hergestellt. Das zum Gasraum führende Diffusionsloch wird vor dem Laminiere und Sintern in die Festelektrolytfolien durch Stanzen eingebracht. Gezeichnete Festelektrolytfolien bilden in der Umgebung des Diffusionsloches einen schlechten Laminatverbund. Da das Diffusionsloch im Bereich von aktiven Funktionsschichten liegt, bedeutet ein schlechter Laminatverbund zugleich eine Beeinflussung der Funktionssicherheit der Sonde.

Außerdem hat sich in der Praxis herausgestellt, daß sich an den Funktionsschichten Partikel (Ölaschen) aus dem Abgas von Verbrennungsmotoren absetzen und dadurch die Funktionssicherheit ebenfalls beeinträchtigt wird. Ferner kommt es vor, daß beim Siebrucken die Siebruckpasten in das Diffusionsloch gedrückt werden, was im Extremfall zu einem dichten Stopfen führen kann, was wiederum eine funktionsunfähige Sonde bedeuten würde.

Es wurde bereits vorgeschlagen, daß Diffusionsloch durch den gesamten Sondenkörper hindurchzuführen. Diese Ausführung schränkt jedoch die Stapelbarkeit von Funktionsschichten deutlich ein. Insbesondere bei Breitbandsonden, die mit einer Luftreferenz arbeiten, bringt dies Probleme mit sich. Bei dieser Ausführung muß der Referenzluftkanal im Bereich des Diffusionsloches zurückversetzt werden, wodurch sich die Elektroden nicht mehr gegenüber stehen, so daß sich der Innenwiderstand der Sonde erhöht. Außerdem kann der Heizer nicht ganz flächig ausgebildet werden, und er muß zusätzlich gegenüber dem Abgas abgedichtet sein. Dies bedeutet sowohl eine aufwendige Herstellung als auch eine schlechte Temperaturverteilung im Sondenkörper.

#### Vorteile der Erfindung

Die erfindungsgemäße polarographische Sonde mit den kennzeichnenden Merkmalen des Hauptanspruchs hat den Vorteil, daß das Diffusionsloch unterhalb des Gasraums ein Todvolumen ausbildet, in dem sich im Abgas enthaltene Partikel, wie Ölaschen, ablagern können, welche sonst die Funktionsschichten beeinträchtigen würden. Das ferner vorgeschlagene erfindungsgemäße Verfahren hat den Vorteil, daß der Laminierverbund des Sondenkörpers, insbesondere im Bereich der Funktionsschichten verbessert wird. Darüber hinaus wird die Stapelbarkeit der Festelektrolytfolien und damit die Fertigung der planaren Sonde vereinfacht.

Mit den in den Unteransprüchen aufgeführten Maßnahmen sind vorteilhafte Weiterbildungen und Verbes-

serungen des erfindungsgemäßen Verfahrens möglich. Besonders vorteilhaft ist es, das Diffusionsloch mittels Laserbohren einzubringen. Das Laserbohren hat den Vorteil, daß die Tiefe des Sackloches unabhängig von der Stärke des Laminierverbunds über die Laserpulsleistung einstellbar ist. Um die Tiefe des Sackloches unabhängig von der Laserpulsleistung zu begrenzen, ist es andererseits vorteilhaft, wenn am Ende des Diffusionsloches im Laminierverbund eine reflektierende Schicht integriert wird, wobei die reflektierende Schicht ebenfalls in Drucktechnik auf eine Folie aufbringbar ist.

#### Zeichnung

Drei Ausführungsbeispiele der Erfindung sind in der Zeichnung dargestellt und in der nachfolgenden Beschreibung näher erläutert. Es zeigen

Fig. 1 einen Querschnitt durch einen Laminierverbund einer Pumpelelle,

Fig. 2 einen Querschnitt durch einen Laminierverbund einer Breitbandsonde bestehend aus einer Pumpelelle und einer Konzentrationszelle und

Fig. 3 einen Querschnitt durch eine weitere Pumpelelle.

#### Ausführungsbeispiele

Das in Fig. 1 dargestellte Ausführungsbeispiel zeigt einen schematischen Aufbau eines Sondenkörpers 10 einer Pumpelelle 41, welche auch als polarographische Sonde bezeichnet wird. Eine erste Festelektrolytfolie 11 ist mit einer äußeren Pumpelektrode 12 (Anode) und einer inneren Pumpelektrode 13 (Kathode) ausgeführt. Die innere Pumpelektrode 13 befindet sich in einem Gasraum 14, der in eine zweite Festelektrolytfolie 15 eingebracht ist. Unterhalb der Festelektrolytfolie 15 befindet sich eine dritte Festelektrolytfolie 16, an die ein in eine elektrisch isolierende Schicht 17 eingebettetes Heizelement 18 angrenzt. Über das Heizelement 18 ist eine vierte Festelektrolytfolie 19 gelegt, die mit der dritten Festelektrolytfolie 16 über einen Rahmen 20 verbunden ist. Die dritte und vierte Festelektrolytfolie 16, 19 sowie das in die Schicht 17 und den Rahmen 20 eingeschlossene Heizelement 18 bilden eine Heizereinheit 40.

In der ersten Festelektrolytfolie 11 befindet sich ein Diffusionsloch 21, um welches beispielsweise die Elektroden 12 und 13 ringförmig angeordnet sind. Das Diffusionsloch 21 führt zum Gasraum 14 und über diesen hinaus als Sackloch bis in die dritte Festelektrolytfolie 16. Dadurch bildet das Diffusionsloch 21 unterhalb des Gasraumes 14 ein Todvolumen 22 aus, in dem sich im Gasgemisch mitgeführte Partikel ablagern können, wie beispielsweise Ölaschen. Das Diffusionsloch 21 ist beispielsweise 20 bis 200 µm tief in die Festelektrolytfolie 16 eingebracht. Diffusionsloch 21 und Gasraum 14 bilden einen Diffusionskanal zur inneren Pumpelektrode 13 hin, wobei der Gasraum 14 zweckmäßig mit einem porösen Material verfüllt ist, welches eine Diffusionsbarriere 23 bildet. Die äußere Pumpelektrode 12 ist zweckmäßigerweise mit einer porösen Schutzschicht 24 abgedeckt.

Bei einem weiteren in Fig. 2 dargestellten Sondenkörper 30 handelt es sich im Gegensatz zu der in Fig. 1 dargestellten Ausführungsform um eine zu einem Breitbandsensor 30 ausgebildete polarographische Sonde, der sich im wesentlichen von der zuvor beschriebenen polarographischen Sonde gemäß Fig. 1 dadurch unter-

scheidet, daß er zusätzlich zur Pumpzelle 41 eine nach dem Nernst-Prinzip arbeitende Konzentrationszelle 43 aufweist.

Die Pumpzelle 41 ist im wesentlichen wie in Fig. 1 aufgebaut. Die Konzentrationszelle 43 besteht im vorliegenden Ausführungsbeispiel aus einer meßgasseitigen Festelektrolytfolie 36 und einer referenzgasseitigen Festelektrolytfolie 37. Die meßgasseitige Festelektrolytfolie 36 ist mit einer Meßelektrode 32 und die referenzgasseitige Festelektrolytfolie 37 mit einer Referenzelektrode 33 ausgeführt. Die Meßelektrode 32 ist zusammen mit der inneren Pumpelektrode 12 im Gasraum 14 angeordnet. Es ist aber auch denkbar, die innere Pumpelektrode 13 und die Meßelektrode 32 zusammenzuschalten und dabei als eine Elektrode im Gasraum 14 zu positionieren. Die Referenzelektrode 33 ist in einem Referenzgasraum 34 angeordnet, der in einer weiteren Festelektrolytfolie 35 eingebracht und über einen nicht dargestellten Kanal mit der Atmosphäre verbunden ist.

Zwischen der meßgasseitigen Festelektrolytfolie 36 und der referenzgasseitigen Festelektrolytfolie 37 ist zumindest im Bereich des Diffusionsloches 22 eine reflektierende Schicht 38 angeordnet. Die reflektierende Schicht 38 wird, wie die Elektroden in Siebdrucktechnik auf eine der Festelektrolytfolien 36, 37 aufgedruckt. Das Diffusionsloch 21 reicht gemäß Fig. 2 bis auf die reflektierende Schicht 38, so daß die Tiefe des Totvolumens 22 durch die Stärke der meßgasseitigen Festelektrolytfolie 36 festgelegt wird.

An die weitere Festelektrolytfolie 35 schließt sich die Heizereinheit 40 mit der dritten Festelektrolytfolie 16 und dem Heizelement 18 gemäß dem ersten Ausführungsbeispiel an.

Zur Herstellung der Pumpzelle 10 gemäß Fig. 1 wird die im ungesinterten Zustand vorliegende Festelektrolytfolie 11 aus beispielsweise yttriumstabilisiertem  $ZrO_2$  mit der äußeren und inneren Pumpelektrode 12, 13 nebst dazugehörigen Leiterbahnen unter Verwendung einer üblichen Platin-Cermet-Druckpaste bedruckt. Die zweite Festelektrolytfolie 15 aus ebenfalls yttriumstabilisiertem  $ZrO_2$  enthält den Meßgasraum 14, der beispielsweise als kreisrunder Ausstanzung ausgebildet ist. In den Meßgasraum 14 wird ein porös sinterndes Material, beispielsweise ebenfalls auf der Basis von yttriumstabilisiertem  $ZrO_2$  mit einer Porosität von beispielsweise 20 bis 30 Prozent eingebracht. Es ist gleichfalls denkbar, anstelle des porösen Materials in den Meßgasraum 14 einen entsprechend porösen Formkörper einzusetzen.

Zur Herstellung der Heizereinheit wird die dritte Festelektrolytfolie 16 aus mit yttriumstabilisiertem Zirkonoxid mit der elektrisch isolierenden Schicht 17 auf  $Al_2O_3$ -Basis bedruckt. Danach wird das Heizelement 18 unter Verwendung einer  $Pt/Al_2O_3$ -Cermetpaste der zweite Teil der elektrisch isolierenden Schicht 17 sowie der Rahmen 20 aufgebracht.

Anschließend werden die vier Festelektrolytfolien 11, 15, 16, 19 unter Druck zum Sondenkörper 10 zusammenlaminiert. Nach dem Zusammenlaminiert werden in den Sondenkörper 10 beispielsweise mittels einer Laserbearbeitungseinheit das Diffusionsloch 21 innerhalb der ringförmig angeordneten Pumpelektroden 12, 13 als Sackloch eingebracht, welches über den Meßgasraum 14 hinaus bis in die dritte Festelektrolytfolie 16 reicht. Nach dem Einbringen des Diffusionsloches 21 wird der Sondenkörper bei einer Temperatur von ca.  $1400^\circ C$  gesintert. Abschließend wird zumindest auf die äußere

Pumpelektrode 12 die Schutzschicht 24 als Engober-schicht aufgebracht.

Die Herstellung des Sondenkörpers 30 des Breitbandsensors 42 gemäß Fig. 2 erfolgt in gleicher Weise wie die Pumpzelle 41 gemäß Fig. 1, wobei die zusätzlichen Festelektrolytfolien 35, 36, 37 ebenfalls zusammenlaminiert werden. Anders wie bei der Pumpzelle 41 gemäß Fig. 1 wird bei dem Breitbandsensor 42 gemäß Fig. 2 auf die meßgasseitige Festelektrolytfolie 36 oder die referenzgasseitige Festelektrolytfolie 37 zumindest im Bereich des später einzubringenden Diffusionsloches 21 in einem zusätzlichen Siebdruckschritt die reflektierende Schicht 38, aus beispielsweise Pt aufgedruckt.

Das Diffusionsloch 21 wird, wie bei der Herstellung der Pumpzelle 41 gemäß Fig. 1, ebenfalls nach dem Zusammenlaminiert der einzelnen Festelektrolytfolien eingebracht. Beim vorliegenden Ausführungsbeispiel gemäß Fig. 2 wird das Diffusionsloch 21 ebenfalls mittels eines Laserstrahls eingebracht, wobei die Tiefe des Diffusionsloches durch die reflektierende Schicht 38 begrenzt ist. Mit einer speziellen Anordnung zur Erkennung der reflektierten Laserstrahlung erfolgt das Abschalten des Lasers. Diese Ausführung hat den Vorteil, daß zum Laserbohren vorher keine exakte Vorwahl der Laserpulsleistung entsprechend der vorgesehenen Bearbeitungs-tiefe notwendig ist. Es ist aber genauso möglich, bei dem Breitbandsensor 42 gemäß Fig. 2 die Tiefe des Diffusionsloches 21 über die Laserpulsleistung festzulegen, wobei dann auf die Herstellung der reflektierenden Schicht 38 verzichtet werden kann und anstelle der beiden Festelektrolytfolien 36, 37 eine einzige Festelektrolytfolie verwendet wird.

Anstelle der Festelektrolytfolien, die nicht zur Funktion der Pumpzelle 41 und der Konzentrationszelle 43 beitragen, können auch andere Materialien verwendet werden. Diese Folien müssen keine sauerstoffionleitende Funktion besitzen. Ein bevorzugtes Material wäre beispielsweise  $Al_2O_3$ .

Ein weiteres Ausführungsbeispiel eines Sondenkörpers 50 einer Pumpzelle 41 geht aus Fig. 3 hervor, bei dem in einer Referenzgasraum 56 ein Referenzgasraum 54 vorgesehen ist, welcher der Atmosphäre zugeführt wird. Im Referenzgasraum 54 ist die als Abdeckschicht wirkende Pumpelektrode 12 an einer Festelektrolytfolie 53 angeordnet, wobei die Festelektrolytfolie 53 die Funktion der ersten Festelektrolytfolie 11 des ersten Ausführungsbeispiels besitzt. An den Referenzgasraum 56 schließt sich die Heizereinheit 40 an, wobei die Pumpzelle 41 und die Heizereinheit 40 zusammenlaminiert werden. Auf die Festelektrolytfolie 55 wird dann die als Kathode wirkende Pumpelektrode 13 aufgedruckt. Über die Pumpelektrode 13 ist die den Meßgasraum 14 bildende Diffusionsbarriere 23 und darüber eine gasdichte Abdeckschicht 57 gedruckt. Nach dem Abtrocknen der beschriebenen Druckschichten wird das Diffusionsloch 21 mittels Laserbohren eingebracht, wobei das Diffusionsloch 21 durch die Druckschichten bis in die an die Druckschichten angrenzende Festelektrolytfolie 55 hinein reicht. In der Festelektrolytfolie 55 bildet das Diffusionsloch 21 das Totvolumen 22 aus. Nach dem Einbringen des Diffusionsloches 21 wird der Sondenkörper 50 wie in den anderen Ausführungsbeispielen gesintert.

#### Patentansprüche

1. Planare elektrochemische Sonde zur Bestimmung von Gaskomponenten in Gasgemischen, mit

- einem aus einem Schichtsystem aufgebauten Sondenkörper, und mit mindestens einem im Sondenkörper integrierten Meßgasraum, zu dem ein Diffusionsloch geführt ist, dadurch gekennzeichnet, daß das Diffusionsloch (21) in der Tiefe über den Gasraum (14) hinaus zumindest in die angrenzende Schicht (16, 36, 55) hineinreicht.
2. Sonde nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Diffusionsloch (21) in der angrenzenden Schicht (16, 36, 55) ein Totvolumen (22) bildet.
3. Sonde nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Totvolumen (22) in der angrenzenden Schicht (16, 36, 55) eine Tiefe von 20 bis 200 Mikrometer aufweist.
4. Verfahren zur Herstellung einer planaren elektrochemischen Sonde, bestehend aus einem Sondenkörper, der unter Verwendung keramischer Folien zusammenlaminiert und anschließend gesintert wird, wobei ein Diffusionsloch zu einem im Sondenkörper integrierten Meßgasraum geführt ist, dadurch gekennzeichnet, daß nach dem Laminieren der keramischen Folien das Diffusionsloch (21) in den Sondenkörper (10, 30, 50) eingebracht wird.
5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Diffusionsloch (21) mittels Laserbohren in den Sondenkörper (10, 30, 50) eingebracht wird.
6. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Diffusionsloch (21) über den Meßgasraum (14) hinaus bis in die angrenzende keramische Folie (16, 36, 55) eingebracht wird.
7. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Tiefe des Diffusionslochs (21) mittels einer in den Sondenkörper (10, 30, 50) eingebrachte reflektierende Schicht (38) festgelegt wird.
8. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Tiefe des Diffusionslochs (21) mittels einer vorbestimmten Laserpulsleistung festgelegt wird.

Hierzu 2 Seite(n) Zeichnungen

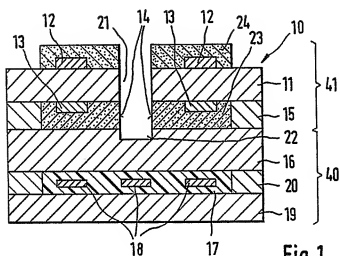


Fig. 1

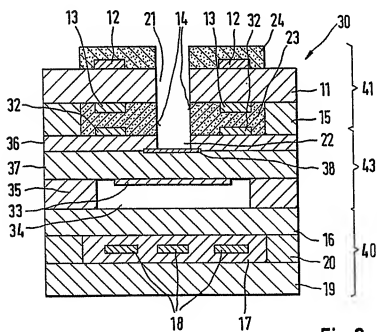


Fig. 2

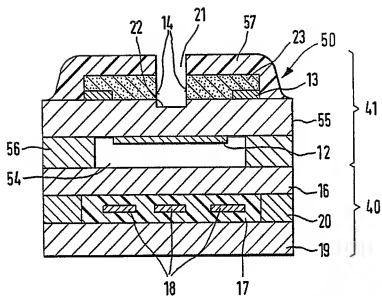


Fig.3